

УДК 541.64:539.2

## ОСОБЕННОСТИ ДЛИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Глобус Е. И., Лаврецьев В. К., Стадник В. П.,  
Сидорович А. В.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа изучен длительный низкотемпературный отжиг ПЭНП, имеющего большую степень разветвленности. Установлено, что для разветвленного ПЭ длительный отжиг вызывает необратимые структурные изменения даже при относительно низких температурах ( $85^\circ$ ), что не характерно для линейного ПЭ. Высказано предположение, что длительный низкотемпературный отжиг приводит к образованию в аморфной фазе разветвленного ПЭ доменов мезоморфной упорядоченности.

При исследовании отжига аморфно-кристаллических полимеров обычно выделяют низкотемпературную область, в которой наблюдаемые структурные изменения малы и обратимы [1]. При низкотемпературном отжиге не происходит рекристаллизации, увеличения большого периода, молекулярного фракционирования и, как следствие, отсутствует определяющий признак отжига — совершенствование кристаллической структуры [2]. Поэтому сколь-нибудь значительный интерес исследователей к низкотемпературному отжигу обусловлен в основном явлением существенного, хотя тоже обратимого, увеличения интенсивности малоуглового рефлекса, которое в свою очередь связано с фундаментальной проблемой о механизме частичного плавления аморфно-кристаллических полимеров.

В то же время при исследовании низкотемпературного отжига ПЭНП рядом авторов наблюдалось необратимое изменение формы термограмм плавления, а именно, возникновение дополнительного пика [3, 4]. Считают, что дополнительный пик на термограмме отражает плавление той части материала, которая не способна рекристаллизоваться в процессе сканирования в большие ламели с высокой  $T_{\text{пл}}$ , и не связывают это явление с особенностями, присущими разветвленному ПЭ. Между тем детальное изучение закономерностей плавления, кристаллизации и отжига разветвленного ПЭ [5–8] указывает на его существенное отличие от линейного. Такое отличие обусловлено тем, что разветвленный ПЭ имеет низкую степень кристалличности и большую долю аморфной фазы. Поэтому его свойства и поведение при отжиге могут в значительной степени определяться процессами, происходящими в аморфной фазе. В работах [9–11] было обнаружено возникновение мезоморфных структур нематического типа при отжиге некоторых аморфных полимеров. Следовательно, можно предположить образование аналогичных структур при отжиге низкокристаллических полимеров, например разветвленного ПЭ. Поскольку наиболее отчетливо структурные изменения в аморфных полимерах наблюдались при отжиге под нагрузкой, нами также был исследован отжиг разветвленного ПЭ в двуосно-нагруженном состоянии.

Отжиг на ПЭНП со степенью разветвленности 29  $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$  проводили при температуре  $85 \pm 1^\circ$ . Образцы изготавливали прессованием. Скорость охлаждения в температурном интервале кристаллизации ( $120$ – $80^\circ$ ) составляла 10 град/мин, т. е. исходные образцы являлись закаленными. Двухосное напряжение создавали на круглых пластинах, зажатых по периметру, распределенной нагрузкой. Главные нормальные напряжения составляли в центре пластины  $\sigma_1 = \sigma_2 =$

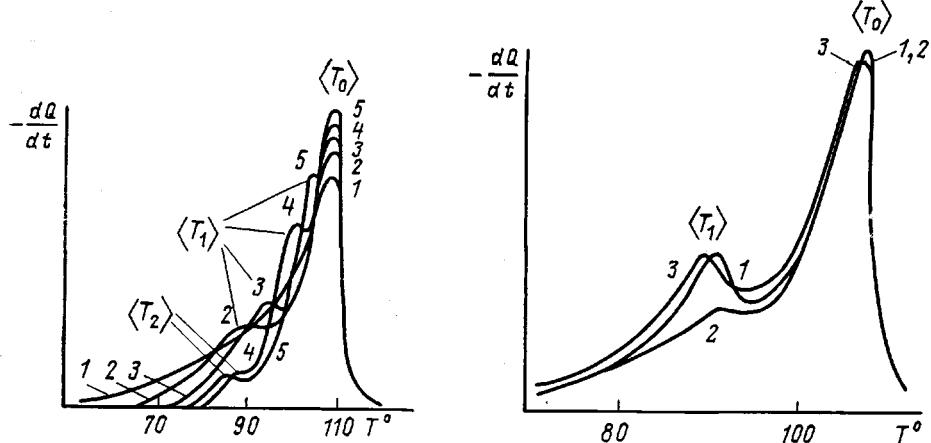


Рис. 1

Рис. 3

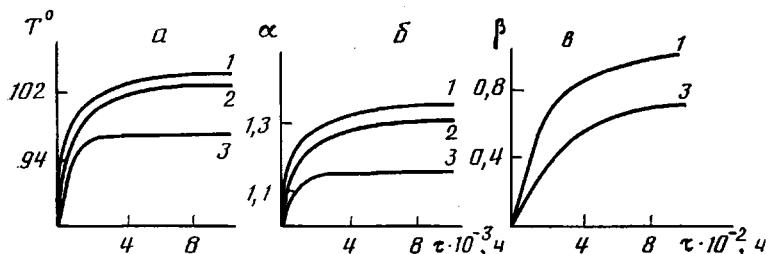


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы плавления ПЭ. 1 – исходный, 2–5 – отжиг в течение 10 (2), 100 (3), 1000 (4) и 10 000 ч (5)

Рис. 2. Зависимость от времени отжига положения пика  $\langle T_1 \rangle$  (а), относительного изменения энталпии  $\alpha = \Delta H(\tau) / \Delta H_0$ , (б) и параметра устойчивости пика  $\beta = S_{\min} / S_{\max}$  (в). Нагрузка 1,5 (1) и 1,0 МПа (2); 3 – без нагрузки

Рис. 3. Термограммы плавления: 1, 2 – после кратковременного отжига 50 циклов, 3 – непрерывный отжиг 500 ч. Скорость нагревания 4 (1, 3) и 1 град/мин (2)

$=15$  МПа, у края  $\sigma_1 = \sigma_2 = 1,0$  МПа. Одновременно отжигали образцы без нагрузки. Дополнительно проводили циклический отжиг по схеме: 10 ч при  $85^\circ$ , затем 10 ч при комнатной температуре, 2 ч – нагревание, 2 ч – охлаждение. Продолжительность одного цикла составляла 24 ч. Образцы механически нагружались заданием постоянной двусосной деформации  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 5\%$ . Исследования проводили методом ДСК на микрокалориметре ДСМ-2М в интервале  $50$ – $120^\circ$ . Скорость нагревания составляла (1–64) град/мин; вес образца 3,0 мг. Энталпию плавления определяли по площади под термограммой плавления.

Рентгеновские исследования проводили на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Излучение  $\text{Cu } K_\alpha$  с длиной волны 1,54 Å. Монокроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Съемку производили «на просвет». Малоугловое рентгеновское рассеяние измеряли на установке КРМ-1 с  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучением. Угловая расходимость падающего рентгеновского пучка составляла  $2,7'$  при щелевой коллимации.

Для всех условий непрерывного отжига термограммы плавления характеризуются мультиплетностью, т. е. наличием основного максимума, обозначаемого<sup>1</sup> далее как  $\langle T_0 \rangle$ , и дополнительных  $\langle T_1 \rangle$  и  $\langle T_2 \rangle$  (рис. 1). Температурное положение основного максимума  $\langle T_0 \rangle$  неизменно,  $\langle T_1 \rangle$  со временем отжига смещается в сторону высоких температур. Скорость и характер смещения существенно зависит от величины механической нагрузки (рис. 2, а). Без нагрузки происходит незначительное смещение  $\langle T_1 \rangle$ , которое практически прекращается при  $\tau_{\text{отж}} \geq 1000$  ч. При двусосной нагрузке смещение  $\langle T_1 \rangle$  происходит тем быстрее, чем больше значение главных нормальных напряжений, и продолжается во всем исследованном диапазоне времени.

<sup>1</sup> Символом в скобках, например  $\langle T_0 \rangle$ , обозначается сам максимум; его температурное значение приводится без скобок.

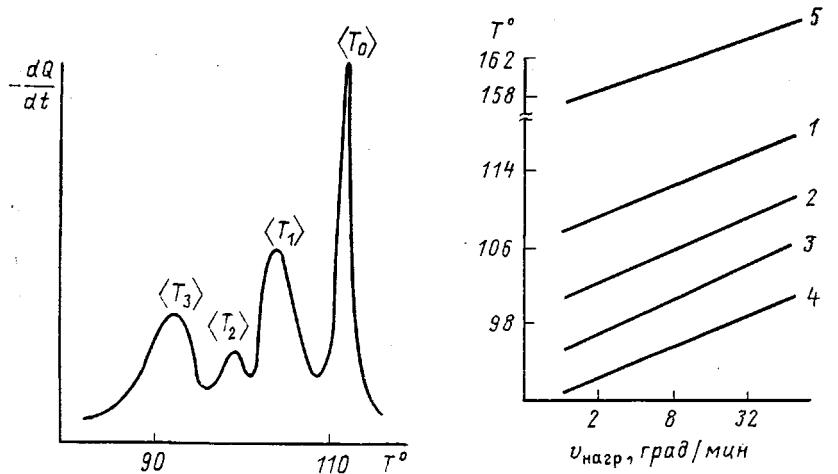


Рис. 4

Рис. 4. Термограмма после 1000 циклов

Рис. 5

Рис. 5. Зависимость температурного положения максимумов  $\langle T_0 \rangle$  (1),  $\langle T_1 \rangle$  (2),  $\langle T_2 \rangle$  (3),  $\langle T_4 \rangle$  (4) от скорости нагревания; (5) – положение  $T_{пл}$  индия

При  $\tau_{отж} \geq 1000$  ч появляется второй дополнительный максимум  $\langle T_2 \rangle$ , смещающийся в низкотемпературную область (рис. 1).

Термограммы плавления, полученные при циклическом отжиге на начальной стадии ( $N < 100$  циклов) по форме сходны с термограммами непрерывно отожженных образцов (рис. 3).

Существенно иная картина наблюдается после длительного циклического отжига. На рис. 4 представлена термограмма плавления образца после 1000 циклов. На ней четко различаются четыре характерных максимума. Форма термограмм и температуры максимумов исключительно стабильны от образца к образцу. Термограммы разных образцов, полученные при одинаковой массе навесок, полностью совпадают.

В процессе отжига одновременно с усложнением формы термограмм возрастает энталпия плавления. Зависимость относительного изменения энталпии  $\alpha = \Delta H(t)/\Delta H_0$  от величины механической нагрузки получена для непрерывного отжига (рис. 2, б). Она аналогична зависимости температурного положения максимума  $\langle T_1 \rangle$  (рис. 2, а).

Термограммы повторных прогреваний образцов совпадают с термограммами исходных (неотожженных) образцов.

Обычно принято считать, что форма термограмм определяется двумя конкурирующими процессами – плавлением кристаллитов и рекристаллизацией в процессе нагревания в калориметре [12–14]. Это подтверждается зависимостью формы термограмм от скорости нагревания. Высокотемпературный максимум, по мнению авторов работ [12–14], относится к окончательному плавлению материала, рекристаллизованного в процессе нагревания. Его площадь и температурное положение возрастают с уменьшением скорости нагревания, поскольку рекристаллизация протекает в полном объеме. При быстром нагревании промежуточная структура плавится без рекристаллизации. Указанная схема предполагает обязательное наличие метастабильных элементов структуры полимера. В качестве меры рекристаллизации выбирают либо площадь под анализируемым пиком плавления [12], либо температурное положение пика [13, 14], так как оно определяется совершенством структуры. Для установления влияния рекристаллизационных процессов на форму термограмм нами были получены термограммы при скоростях нагревания от 1 до 64 град/мин. Вопреки результатам работы [13], температурное положение основного максимума  $\langle T_0 \rangle$  остается неизменным при всех скоростях нагревания, т. е. основной пик плавления не является результатом рекристаллизации менее совершенной структуры в процессе нагревания.

Зависимость  $\langle T_1 \rangle$  от скорости нагревания сложнее. Для образцов, у которых  $\tau_{отж} < 1000$  ч, при скорости нагревания 1 град/мин отчетливо наблюдается рекристаллизация, выражаящаяся в полном или частичном исчезновении  $\langle T_1 \rangle$ . Суммарная площадь под термограммой остается неизменной. Для образцов, отожженных длительное время ( $\tau_{отж} > 1000$  ч), площадь и температурное положение максимума  $\langle T_1 \rangle$  неизменно даже при наименьшей скорости нагревания — 1 град/мин, т. е. соответствующая структура устойчива к рекристаллизации. Устойчивость  $\langle T_1 \rangle$  к рекристаллизации характеризовали параметром  $\beta = S_{min}/S_{max}$ , где  $S_{min}$  и  $S_{max}$  — площади под  $\langle T_1 \rangle$  при скоростях нагревания 1 и 32 град/мин соответственно. Зависимость  $\beta = \beta(\tau)$  представлена на рис. 2, в.

Для образцов, подвергавшихся длительному ( $N=1000$  циклов) циклическому отжигу, устойчивость к рекристаллизации оценивали по зависимости температурного положения максимума от скорости нагревания. Эти зависимости представлены на рис. 5. Видно, что с учетом поправки на тепловое сопротивление оно остается неизменным (для сравнения приведена  $T_{пл}$  индия при разных скоростях нагревания). Неизменно также соотношение площадей под отдельными максимумами.

Для подтверждения стабильности термограмм проводился кратковременный дополнительный отжиг образцов непосредственно в калориметре. Образец отжигали до температуры  $T_{ост}$  так, чтобы  $T_3 < T_{ост} < T_0$ , и выдерживали при этой температуре 5 ч, затем образец охлаждали, и термограмма снималась повторно. При этом часть термограммы при  $T > T_{ост}$  оставалась неизменной.

Структурные изменения, наблюдавшиеся при длительном отжиге методом ДСК, не сопровождаются изменением основных параметров широкогоуглового рассеяния: степени кристалличности  $\alpha_{kp}$  и размеров кристаллитов в направлении (002) —  $D_2$ , т. е. толщины ламелей. Большой период  $L$ , определяемый по малоугловому рассеянию, также неизменен, в то же время интенсивность  $I$  несколько возрастает, как и размер кристаллитов в направлении (110) —  $D_1$  (таблица). Это находится в хорошем соответствии с предположением, что низкотемпературный отжиг не затрагивает кристаллическую составляющую и не вызывает в ней изменений.

Характер структурных изменений при отжиге в настоящее время однозначно не выяснен. В работах [6, 7] даны убедительные доказательства правомерности представлений о выборочном плавлении. Там же предложена модель, по которой при заданной температуре  $T$  все ламели, имеющие толщину меньше некоторой критической  $d_{крит}(T)$ , находятся в расплаве. Однако модель не рассматривает состояние частичного расплава во времени и тем самым не решает вопроса о направлении структурных изменений при длительном отжиге.

Замечившим кажется дополнить модель представлением о низкотемпературном молекулярном фракционировании частичного расплава. Действительно, сегрегация отдельных макромолекул из расплава, имеющих  $d < d_{крит}(T)$ , приведет к некоторому возрастанию большого периода и размеров кристаллитов в направлении (110) без изменения толщины ламелей (направление 002), что действительно наблюдалось (таблица). Однако этим не может быть объяснено ни повышение  $T_1$  (поскольку для этого требуется увеличение размера (002)), ни сложный характер изменения  $T_1$  в зависимости от вида напряженного состояния.

Более перспективным является учет глубокой аналогии между активными межкристаллитными перестройками и структурообразованием при

Зависимость основных структурных параметров от времени отжига

$\tau$ , ч	$D_1$ , Å	$D_2$ , Å	$L$ , Å	$\alpha_{kp}$ , %	$I$ , отн. ед.	$\tau$ , ч	$D_1$ , Å	$D_2$ , Å	$L$ , Å	$\alpha_{kp}$ , %	$I$ , отн. ед.
0	130	100	180	39,0	1,0	1 000	150	100	180	39,0	1,2
10	130	95	180	39,0	1,0	5 000	160	100	180	39,5	1,3
100	135	100	180	39,0	1,0	10 000	160	100	180	40,0	1,4

отжиге аморфных стекол. Двухосная нагрузка существенно ограничивает подвижность макромолекул частичного расплава, что приводит к возрастанию их эффективной жесткости и увеличению температуры стеклования аморфной фазы. При этом оказываются выполненными условия, необходимые для возникновения мезоморфной упорядоченности: высокая жесткость макромолекул и не слишком большая вязкость среды [9, 10]. На начальных стадиях отжига  $\tau < 1000$  ч мезоморфная структура носит еще кинетический характер и переходит при медленном нагревании в частичный расплав без эндотермического эффекта. При больших временах отжига ( $\geq 1000$  ч) происходит образование устойчивых структурных элементов. Макромолекулы частичного расплава, не вошедшие в области с мезоморфной структурой, при охлаждении сегрегируют и образуют кристаллиты низкой упорядоченности, проявляющиеся на термограммах в виде максимума  $\langle T_2 \rangle$ .

При отжиге без нагрузки, независимо от длительности отжига, образуются лишь кинетические домены мезоморфной упорядоченности.

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные методом ДСК при исследовании образцов ПЭНП, подвергнутых длительному отжигу при  $85^\circ$  под нагрузкой, можно объяснить образованием в аморфной фазе доменов, имеющих структуру мезоморфного типа. Результаты рентгеновских исследований подтверждают этот вывод. Данные, полученные методом широкоуглового рентгеновского рассеяния, указывают на неизменность кристаллической структуры. В то же время интенсивность малоуглового рефлекса возрастает со временем отжига, его положение не меняется. Это можно объяснить уменьшением электронной плотности аморфной фазы при образовании в ней мезоморфных доменов. Детализация и количественное описание получаемой в результате отжига сложной надмолекулярной структуры требуют дальнейших структурных исследований, преимущественно методами рентгенографии и электронной микроскопии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 240 с.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979. 575 с.
3. Pope D. P. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 5. P. 811.
4. Pope D. P., Keller A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 5. P. 821.
5. Voight-Martin I. G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 7. P. 1513.
6. Strobl G. R., Shneider M. J., Voight-Martin I. G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 6. P. 1361.
7. Mandelkern L., Maxfield J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 11. P. 1913.
8. Magill J. H., Peddada S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 11. P. 1947.
9. Gibbs J. H., Di Marzio E. A. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 3. P. 373.
10. Brown H. R., Musindi G. M., Stachurski Z. H. // Polymer. 1982. V. 23. № 10. P. 1508.
11. Надежин Ю. С., Стадник В. П., Лукасов С. В., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2568.
12. Illers K. H., Hackmann F. // Colloid and Polymer Sci. 1981. V. 259. № 10. P. 955.
13. Harrison I. R., Runt J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 2. P. 321.
14. Gedde H. W., Jansson J.-F. // Polymer 1983. V. 24. № 12. P. 1521.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
31.III.1986

## FEATURES OF LONG ANNEALING OF BRANCHED POLYETHYLENE

Globus Ye. I., Lavrent'ev V. K., Stadnik V. P.,  
Sidorovich A. V.

### Summary

Long low-temperature annealing of LDPE of high degree of branching has been studied by DSC and X-ray analysis methods. The long annealing of branched PE results in irreversible structural changes even at relatively low temperatures ( $85^\circ$ ) unlike linear PE. This fact is assumed to be related with formation of mesomorphic ordering domains in the amorphous phase of branched PE.